

## 응집제를 활용한 간헐포기 MBR공정에서 순간플럭스 증가가 분리막에 미치는 영향 평가

최 송 휴<sup>†</sup> · 조 남 운\* · 한 명 수

한양대학교 환경과학과, \*대한통운(주) 환경사업소  
(2005년 2월 18일 접수, 2005년 3월 14일 채택)

### The Estimating an Effect of Rapid Flux Increase to a Membrane in the Intermittent Aeration MBR Process Using Alum Treatment

Song-Hyu Choi<sup>†</sup>, Nam-un Cho\*, and Myong Su Han

Department of Life Science/Environmental Science Hanyang University

\*The Environmental of Branch the Korea Express co., Ltd

(Received February 18, 2005, Accepted March 14, 2005)

**요 약:** 폭기조를 간헐 폭기로 운전하여 호기/무산소(oxic/anoxic) 시간 비율과 무산소 조건에서 호기 조건으로의 전환 시 공기세정이 투과플럭스 및 투과압력에 미치는 영향을 조사하였으며, 호기조건에서 무산소 조건으로 전환 시 펌프의 회전력에 의한 흡인압력이 투과플럭스와 투과 압력에 주는 영향을 조사하였다. 또한 긴 슬러지체류시간(SRT; Sludge Retention Time)과 고농도의 MLSS 유지시에 발생하는 미생물 대사산물이 분리막에 미치는 영향과 응집제를 투여하였을 때 분리막에 작용하는 플러스 효과에 대하여 조사하여 보았다.

호기/무산소(oxic/anoxic)의 시간비율에 따른 유기물 및 질소 제거효율을 조사해본 결과 폭기 40 비폭기 20분의 시간배분 조건에서 처리효율이 가장 양호하였으므로 호기/무산소(oxic/anoxic) 조건을 40/20분으로 한 조건(step-7)에서 약품주입 실험을 수행하였다. 액체 명반을 폭기조에 직접 투여할 경우 약품의 농도가 질산화 및 탈질 미생물에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었으며, MBR공정에서 인 1 mg/L를 제거하기 위해서는 약 0.7 mg/L의 액체명반이 필요한 것으로 확인되었다.

**Abstract:** By supplying air intermittently in various mode, the effects of oxic/anoxic time ratio and air scrubbing in aeration condition on the membrane flux and permeability were investigated. When suction pump stops, vacuum pressure remains inside the suction pump. Therefore, the effect of remaining vacuum pressure in the suction pump on fouling of membrane was investigated. The effect of EPS (Extra cellular Polymeric Substance) which is generated due to the long SRT and high concentration of MLSS and the dose of coagulant on the membrane were also investigated.

The suitable oxic/anoxic time ratio for the best removal efficiency of organic matter and nitrogenous matter was 40 minutes (Oxic) : 20 minutes (Anoxic). At this time ratio, alum was dosed into the aeration tank. The result of dosing alum was that the concentration of alum solution might affect nitrification and denitrification. To remove 1 mg/L of phosphorus in MBR process, it needs 0.75 mg/L of alum solution.

**Keywords:** MBR, alum, flux, intermittent aeration

#### 1. 서 론

하수 내 다량 포함되어 있는 질소와 인의 상당부분은 미처리 된 상태로 방류되어 수질오염이 크게 증가하고 있으며, 하천이나 폐쇄된 내만 등으로 유입되어

부영양화를 가속화하고 있다. 이에 따라 정부는 방류수 수질기준을 강화시키고 처리수의 재이용을 권장하고 있다. 또한 엄격한 방류수 수질기준의 적용을 받는 배출 업소의 범위도 점차 소규모 배출 업소까지 확대되고 있는 추세이며, 정부가 지정한 특별대책 지역의 방류수 수질기준은 BOD (Biochemical Oxygen demand; 생화학적 산소요구량)와 SS (Suspended Solids; 부유물

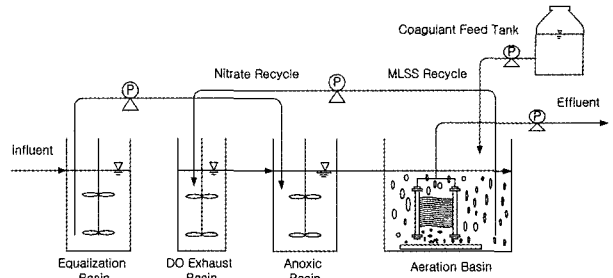
<sup>†</sup>주저자(e-mail : swpark@pusan.ac.kr)

**Table 1.** Specifications of Hollow Fiber Membrane

MODEL	HFL334LF	
Membrane Material	Polyethylene	
Average Pore Size	0.4 $\mu\text{m}$	
Effective Surface Area ( $\text{m}^2$ )	3	
Material of Parts	Pipe	ABS Resin
	Sealant	Polyurethane
Connection	15 mm Union Joint	
Dimensions (mm)	400×514×50	
Operation Differential Pressure	< 40 kPa	
Operation Temperature	< 40°C	
pH	2~11	
Object	Waste water	
플럭스( $\text{m}^3/\text{day}$ )	0.25~0.35	

질)가 각각 10 mg/L 이하이며, 질소와 인은 각각 20 mg/L, 2 mg/L 이하로 강화되어 현재 사용되고 있는 생물학적 오·폐수처리법으로는 현재의 방류수 수질 기준을 안정적으로 준수하기 힘들며 특히 부유물질(SS) 제거가 완벽하지 않아 처리수를 재이용하기 위한 중수도 시스템으로도 부적절하다. 특히 상수원 지역의 경우 지역단위의 소규모 처리시설의 도입이 필수적이며, 그에 따른 안정적이고 양호한 처리수질 확보와 함께 공정이 간단하고 무인화 및 자동화가 가능한 시스템의 구성이 뒷받침되어야 한다. 따라서 강화된 수질 기준을 만족하고 복잡한 공정의 조합 없이 처리목표를 달성할 수 있는 공정의 개발이 요구되어지고 있다.

현재 많은 연구가 진행되고 있는 막분리 활성슬러지 공정은 종래의 활성슬러지보다 처리효율이 높고 공정의 안정성과 신뢰도가 높으며, 공정 운전 및 유지관리가 비교적 간단하고 협소한 공간에도 설치가 가능하다는 장점이 있어 연구개발이 활발히 진행되고 있다[1]. 침지형 분리막 반응조는 고액분리를 주로 중력침전에만 의존하던 기존의 활성슬러지법에 막분리를 이용한 막의 차단효과로 인하여 슬러지체류시간(SRT; Sludge Retention Time)의 극대화가 가능하며, MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids)를 최대 15,000 mg/L까지 유지할 수 있어 미생물 성장계수가 낮은 질산화 세균과 같은 독립영양세균을 고농도로 배양할 수 있으므로 질산화 공정에 효율적이며 반응기 내의 낮은 F/M비를 유지하여 잉여 슬러지 발생을 줄이고, 오·폐수의 특성에 맞는 특정 미생물을 저장 및 유지시킬 수 있다



**Fig. 1.** Schematic diagram of the MBR Reactor.

[2]. 그러나 MBR (Membrane Bio-Reactor) 공법의 특성상 SRT를 길게 유지하여 슬러지를 고농도로 유지함으로써 상대적으로 인의 처리가 떨어지는 문제점이 있다. 본 연구는 MBR공법의 포기조에 액체명반을 직접 투여하여, 질소 제거 미생물에 영향을 주지 않는 범위에서 인을 제거하기 위한 최적의 액체명반 투여량을 결정하고자 하였으며, 포기조에서 간헐포기를 통해 에너지를 절감할 수 있는 최적의 호기/무산소(oxic/anoxic) 비율을 조사하고, 호기/무산소(oxic/anoxic) 시간 비율, MLSS 농도, 분리막 사이의 간격이 분리막의 투과플럭스 및 투과압력에 미치는 영향을 조사하고자 하였다.

**2. 실험장치 및 방법**

**2.1. 분리막 사양**

본 연구에 적용한 분리막은 M사에서 개발 및 생산하는 것으로 세부적인 분리막사양은 Table 1과 같다. 분리막은 중공사 정밀 여과막(Hollow Fiber Micro-filtration Membrane)이며, 표면은 친수화 코팅이 되어 있고, 재질은 폴리에틸렌(PE)이다. 분리막의 내경과 외경은 각각 360  $\mu\text{m}$ , 540  $\mu\text{m}$ 이며 공칭공경(Pore size)은 0.4  $\mu\text{m}$ 이다. 또한 분리막의 공극율은 72%이다.

**2.2. 실험장치**

본 실험에서는 무산소조 앞에 탈기조를 설치하여 용존 산소가 무산소조에서 탈질을 방해하는 것을 최소화 하였으며, 무산소조로 유입되는 슬러지의 DO농도는 0.2 mg/L 이하를 유지하였다. 유입수는 무산소조로 유입되었고 내부반송과 슬러지반송은 폭기조에서 탈기조로 동시에 이루어졌다. 반송율은 유입원수의 200%를 실시하였다. 반응조는 탈기조, 무산소조, 막분리조의 단위공정으로 이루어져 있으며, 반응조의 용적은

**Table 2.** Influent Characteristics of Domestic Wastewater

Item	Influent characteristics		
	Min	Max	Avg
Temperature (°C)	13	30	-
pH	6.9	7.9	7.2
TCODcr (mg/L)	110	320	276.5
SCODcr (mg/L)	32	260	110.3
TBOD (mg/L)	76	265	108.6
SBOD (mg/L)	29	59	49.4
TSS (mg/L)	83	243	117
VSS (mg/L)	68	208	96
TN (mg/L)	28	46	37.3
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N (mg/L)	23	42	30
T-P (mg/L)	0.8	4.1	3.6

각각 25 L, 80 L, 260 L로 투명 FRP로 제작하였다. 인 제거를 위한 액체명반을 투여하기 전에 질소제거를 위한 최적의 운전조건을 찾기 위하여 폭기조를 간헐 폭기방식으로 운전하였으며 처리유량은 1.0 m<sup>3</sup>/day를 처리하였다. 실험에 사용한 반응조의 개략도는 Fig. 1과 같다.

### 2.3. 유입수 특성

실험에 사용한 시료는 S시 K사 건물에서 발생하는 오수를 사용하였으며, 유입수의 성상은 CODcr, TN, TP가 각각 평균 276.5 mg/L, 37.3 mg/L, 3.6 mg/L였

다. 시료는 분리막조의 수위 감지기에 의하여 자동으로 유입되며, 최종적으로 분리막을 통하여 처리수로 유출된다. Table 2에 실험에 사용한 유입수의 특성을 나타내었다.

본 실험기간 동안의 유입수의 TCOD/SCOD는 2.5 TCOD/TN은 7.4이었으며, 탈질소화 Batch Test를 통해 분석한 유입수의 COD 성상은 EDCOD가 46%, 분해에 어느 정도의 시간이 소요되는 SDCOD (Slowly Degradable COD)가 49%, NBDCOD가 약 5% 정도로 나타났다.

### 2.4. 운전 방법

Table 3은 실험기간 동안 운전조건을 나타낸 것이다. 질소제거 효율을 증진시키고 에너지 절감을 위하여 막분리조를 간헐 폭기로 운전하였으며 흡인/비흡인 주기를 10분/10분, 20분/20분, 30분/15분, 40분/20분으로 운전하였다.

Step(I)은 연속흡인과 흡인/비흡인 시간비율에 따른 분리막의 플럭스와 투과압력을 비교하기 위하여 연속 운전을 실시하였다. Step-1은 분리막을 보호하기 위하여 현재 K사에서 실증플랜트에 적용하여 운전하는 방법이며, Step-2, Step-3은 폭기조를 간헐 폭기로 운전했을 때와 질소 제거효율을 비교하기 위하여 선택하였다.

Step-1~Step-3은 연속 폭기를 하였으며 그 외의 Step은 간헐 폭기를 하였다. Step-5와 Step-8에서 폭기 시간이 23분과 12분인 이유는 간헐 운전시 흡인정지 후

**Table 3.** Parameter Variations for Operational Step

Item	Suction Time (min)		Flux (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> · day)	Rapid Flux (L/m <sup>2</sup> · hr)
	suction (oxic)	non-suction (anoxic)		
Step-1	12 min	3 min	0.25	13.02
Step(I)	continuous suction	-	0.25	10.5
Step-2	10 min	10 min	0.25	20.83
Step-3	20 min	20 min	0.25	20.83
Step-4	10 (12) min	10 (8) min	0.25	20.83
Step-5	20 (23) min	20 (17) min	0.25	20.83
Step-6	30 (33) min	15 (12) min	0.25	20.83
Step-7	40 (43) min	20 (17) min	0.25	20.83
Run-1	20 (23) min	20 (17) min	0.25	20.83
Run-2	30 (33) min	15 (12) min	0.25	20.83
Run-3	40 (43) min	20 (17) min	0.25	20.83

\* : The case of dosing alum

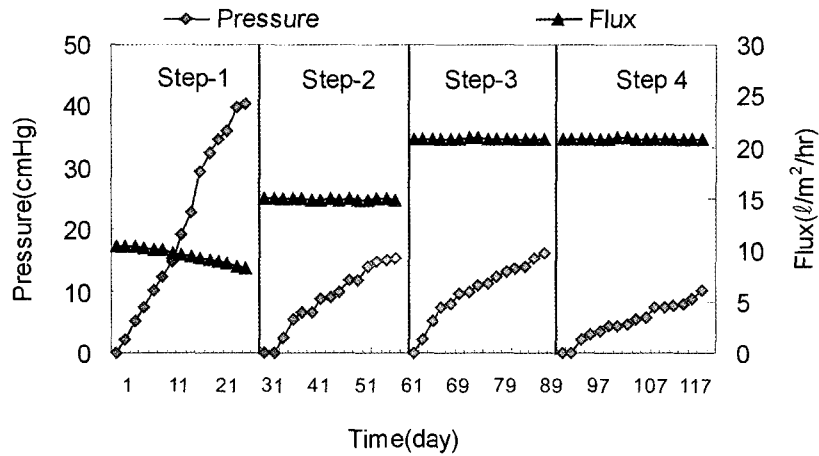


Fig. 2. Variation of flux and pressure in suction/non-suction rate.

재 흡인할 때 흡인과 폭기가 동시에 일어날 경우 공기 방울이 막표면을 세척하기도 전에 흡인이 일어나 막 폐색에 영향을 주므로 흡인 30초 전에 공폭기를 먼저 실시하였고, 흡인이 정지하면 펌프압에 의해 어느 정도 시간까지는 흡인압이 존재하여 막 폐색을 유발시키므로 흡인정지 시 약 2.5분 동안 공폭기를 실시했기 때문이다.

운전조건 중 Step-5, 6, 7에서 질소 제거율이 거의 비슷하였으므로 약품주입은 Step-5, 6, 7 조건에서 실시하였다. 응집제를 투입하기 전과 투입한 후의 결과를 비교하기 위해 약품주입 이후의 결과는 Run-1, Run-2, Run-3로 표기하였다. 인 제거를 위한 약품으로는 액체명반(순도 8%)을 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 공기세정(air scrubbing)이 플럭스에 미치는 영향

##### 3.1.1. 운전조건에 따른 투과플럭스 및 투과압력 변화

막분리 공정에서 압력을 가하면 용질은 분리막에 통과하지 못하고 체류하지만 용매는 분리막을 자유롭게 통과한다. 즉 분리막을 경계로 고농도의 용질이 용액 중에 체류하며 투과수 흐름에는 상대적으로 낮은 농도의 용질층이 존재하게 된다. 용질이 막표면에 계속적으로 농축되면 막표면에 고농도의 용질층에 의한 삼투압 증가로 투과율은 감소한다. 더불어 막의 선택성과 용매투과율에 영향을 받는다. 결국 투과유효압력을 감소시켜 투과율의 감소를 야기시키기 때문에 농도분극 현상(concentration polarization)을 방지하는 여러 방

법을 적용하여 투과율의 감소를 최소화시켜야 한다[3].

Fig. 2는 흡인/비흡인 시간변화에 따른 플럭스 변화를 나타낸 그래프이다. 실험에 사용한 분리막은 운전 조건이 변화할 때마다 세정을 하여 사용하였으며, 각각 Step의 실험 기간은 약 30일 정도로 하였다.

연속 흡인을 실시한 Step-1의 투과플럭스는 가동 6일째부터 감소하기 시작하여 운전 마지막 단계인 30일 이후에는 약 22.2%가 감소하였다. 투과 압력은 운전 4일째부터 증가하기 시작하였으며 운전일수 10일을 전후하여 급격히 상승하였다. 운전일수 20일이 경과하면서 분리막 제조사에서 적정 투과압력으로 제시한 30 cmHg을 초과하여 운전되었다.

흡인시간을 조절하여 공기세정시간을 주고 운전한 Step-2, 3, 4에서의 투과플럭스는 운전기간 동안 거의 변화가 없이 초기에 설정한 값을 유지하였다. 운전일수 30일을 기준으로 투과압력은 Step-2, 3, 4가 각각 17.7 cmHg, 13.3 cmHg, 10.3 cmHg로 나타나 공기세정 시간이 증가할수록 투과압력 상승시간이 지연됨을 확인할 수 있었다. 흡인 시간을 조절하여 운전한 Step-2, 3, 4는 연속 흡인보다 순간플럭스가 각각 19%, 50%, 50% 가증가되어 운전되었으나 플럭스를 하루로 계산하면 하루 동안 투과된 유량은 동일하다. 순간플럭스를 50% 증가시켜 운전하여도 공기세정(air scrubbing) 시간을 충분히 갖는다면 투과플럭스가 감소하지 않고 안정된 플럭스를 유지하는 것으로 조사되었다.

연속흡인 조건에서 투과압력의 상승과 투과 플럭스 감소현상은 연속흡인으로 인한 농도 분극현상으로 콜로이드입자와 미생물 대사과정에서 생긴 난분해성 물

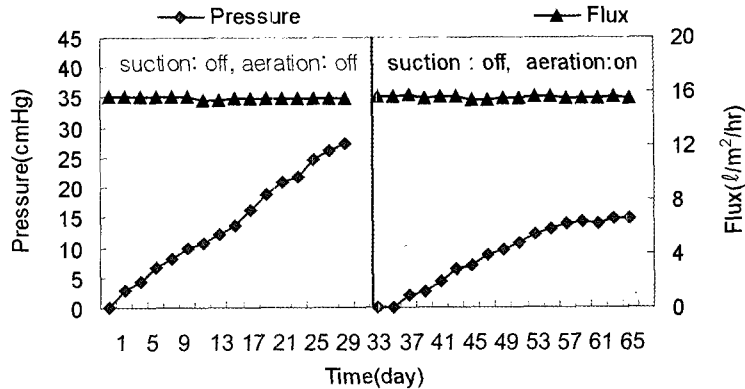


Fig. 3. Variation of flux and pressure on the aeration time.

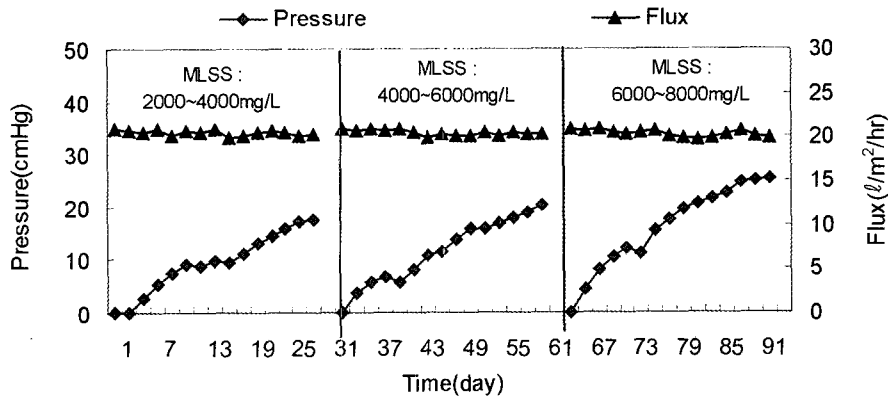


Fig. 4. Variation of flux and pressure at MLSS concentration.

질 등이 지속적으로 분리막 내부에 퇴적 또는 흡착되어 막의 유효 공극을 감소시켰으며, 공극내부에 흡착된 용질에 의한 내부 폐색(internal clogging)이 발생하였기 때문에 사료된다[4].

3.1.2. 흡인정지 후 공폭기에 의한 투과플럭스 및 투과압력 변화

간헐 폭기를 실시할 경우 연속 폭기를 실시하는 조건에서보다 상대적으로 공기세정(air scrubbing) 시간이 짧아지고 순간투과플럭스가 증가하여 분리막의 투과압력의 증가 속도가 빨라지는 현상을 발견할 수 있었다. 이를 보완하기 위하여 흡인이 시작하기 30초 전에 먼저 폭기를 실시하였다. 또한 호기조건에서 무산소 조건으로 전환될 때 흡인펌프의 정지와 동시에 공기의 공급이 중단되는데 이때 흡인펌프의 정지에도 불구하고 펌프의 회전력에 의해 흡인이 지속되어 분리막의 투과압력 상승을 초래하는 현상을 발견할 수 있

었다. 이를 보완하기 위하여 무산소조 건으로 전환 시 흡인펌프 정지 후 약 2~3분 동안 공기를 지속적으로 공급하여 공기세정(air scrubbing)을 실시하였다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 전후 폭기를 실시하지 않았을 경우에는 운전개시 3일 후 부터 투과 압력이 증가하여 약 30일 이후에는 28 cmHg까지 상승하였으며, 투과플럭스 또한 약 5% 정도가 감소하였다.

간헐 운전시 흡인펌프 가동 30초전, 정지 후 2~3분 동안 공폭기를 실시하여 공기세정(air scrubbing)을 실시한 결과 운전개시일 30일 경과 후 투과 압력은 공폭기를 실시하지 않은 경우에 비해 10.5 cmHg가 적게 상승하였으며, 투과 플럭스도 공폭기를 실시하지 않은 경우에 비해 안정적으로 운전되었다.

3.2. MLSS 증가에 따른 플럭스 및 투과압력의 변화

본 연구에서는 막오염을 최소화 하여 분리막의 투과 플럭스를 장기간 일정하게 유지시킬 수 있는 임계 플

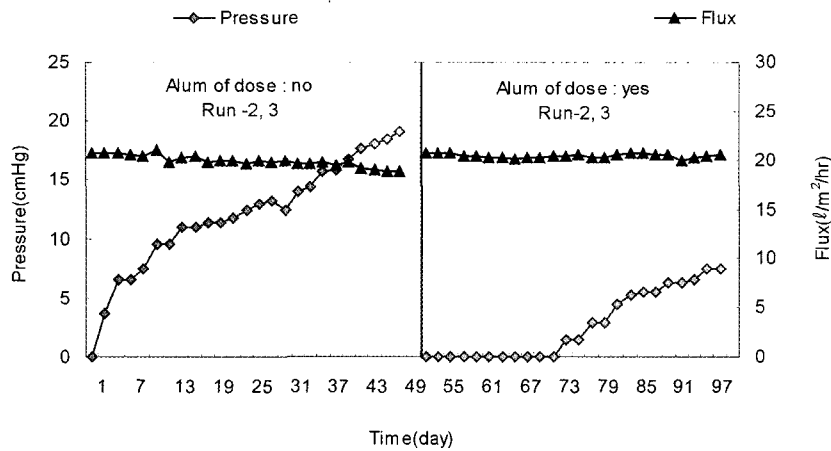


Fig. 5. Variation of flux and pressure to the Alum treatment.

럭스를 찾고자 하였다. 막표면에서 입자가 침착되어 케이크층을 형성하는 정도는 투과 항력(permeation drag)에 의한 막 표면으로의 입자의 침강속도와 막 모듈내의 유체역학(hydrodynamics) 및 입자사이의 물리화학적 상호작용에 의한 입자의 부상속도(back transport velocity)의 크기에 의해 좌우된다. 입자의 부상속도가 침강속도보다 큰 경우 입자가 침강하지 않음으로 케이크층 형성이 더 이상 진행되지 않아 일정한 플럭스를 얻을 수 있다. 이때 막오염이 일어나지 않고 얻을 수 있는 최대 플럭스를 임계 플럭스라고 한다[5].

Fig. 4는 실험기간동안 MLSS의 농도에 따른 투과플럭스와 투과압력의 상관관계에 대하여 나타내었다. MLSS 농도가 2,000~4,000 mg/L, 4,000~6000 mg/L, 6000~8,000 mg/L일 때 투과압력과 투과플럭스의 변화에 대해 조사해 보았다. 투과 압력의 상승속도는 MLSS가 증가할수록 빨라졌으며 실험이 종료되는 시점에서는 각각 17.7 cmHg, 20.2 cmHg, 25.1 cmHg이었다. 실험 종료 시점에서 MLSS 농도가 2,000~4,000 mg/L일 때에 비해 4,000~6000 mg/L, 6000~8,000 mg/L의 투과압력이 각각 12.4%, 30.3% 이상 증가하였다. 운전 종료 시점에서 투과플럭스는 2,000~4,000 mg/L, 4,000~6000 mg/L일 때는 초기 조정치인 20.8 L/m<sup>3</sup>·hr를 유지하였으며, 6000~8,000 mg/L일 때는 초기 조정치보다 약간 감소한 20.6 L/m<sup>3</sup>·hr를 유지하였다.

3.3. 응집제가 플럭스 및 투과 압력에 미치는 영향

MBR공정 특성상 SRT를 길게 유지하여 운전함으로써 미생물 대사산물에 의한 난분해성 물질이 생성되어

분리막의 투과압력을 상승시키고 플럭스의 감소를 초래하는 경우가 종종 발생한다. 그러므로 막분리조 내에 응집제를 직접 투여하여 응집제가 분리막의 투과플럭스 및 투과 압력에 미치는 영향을 조사하여 보았다.

문헌에 의하면 막분리 공정은 슬러지 폐쇄계 시스템이기 때문에 폭기조에 투입된 Alum이 불용성 금속염을 형성하고, 이것이 외부로 유출되지 않고 장시간 반응조 내에 체류, 누적되면서 재용출, 재용해 및 재반응의 과정을 거치면서 유기물 뿐만아니라 인성분의 제거 측면에서 플러스 효과를 가져온다고 하였다[6].

또한 미생물 대사산물의 경우 점성을 띄기 때문에 분리막의 투과압력을 상승시키는 요인으로 작용하는데, 이들 성분이 Alum과 반응해서 불용성 금속염으로 전환됨으로서 혼합액의 점성이 낮아지고 투과압력이 떨어지는 결과를 가져오며, 응집제의 투입이 단순한 성분의 화학적 제거뿐만 아니라 혼합액내 미생물 대사산물과 반응해서 투과수의 처리수질 향상 및 분리막의 투과 압력을 저하하는 효과를 가져온다고 하였다 [6].

이는 액체명반이 혼합액에 존재하는 콜로이드성 현탁물질을 응집시킴과 더불어 알칼리도 성분과 반응하여 금속수산화물을 생성시켜 미세플록을 조대플록으로 전환함으로써 안정된 투과플럭스를 유지하고 투과압력을 낮추는데 기인한 것으로 판단된다[6].

Fig. 5는 응집제를 투입했을 때와 투입하지 않았을 때의 분리막 투과플럭스 및 투과압력의 변화에 대하여 나타낸 것이다. 실험기간동안 응집제를 투여했을 때와 투여하지 않았을 때의 분리막 투과플럭스 및 투과압력

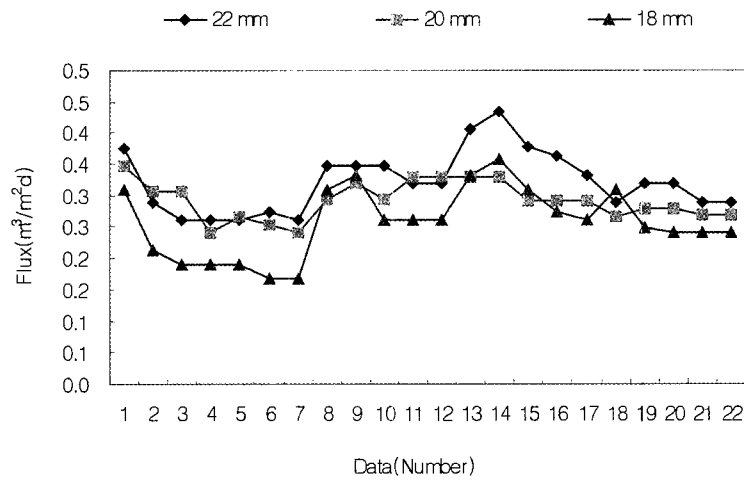


Fig. 6. Variation of flux by membrane module space.

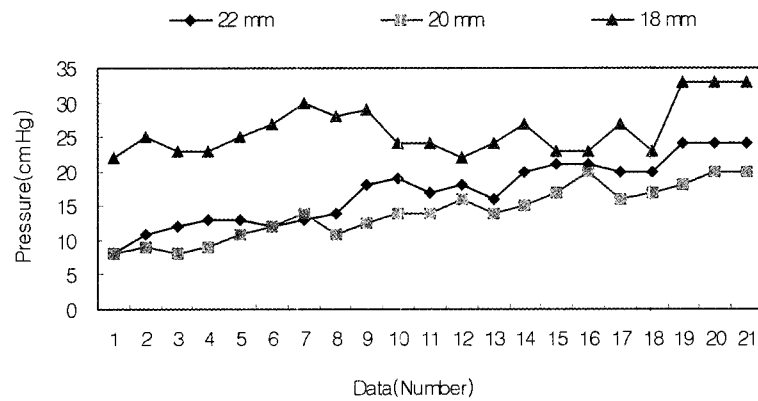


Fig. 7. Variation of pressure by membrane module space.

을 관찰하여 본 결과 응제를 투여하여 실험했을 때가 투여하지 않았을 때보다 투과 압력의 상승속도가 훨씬 적었으며, 플럭스의 감소현상은 나타나지 않았다.

응집제를 투여하지 않았을 경우 운전개시 시작 후 약 3일부터 투과압력이 증가하기 시작하여 실험이 종료된 50일 이후에는 19.3 cmHg로 운전되었으며, 투과 플럭스는 미소하기는 하나 30일 전후로 약간씩 감소하여 실험 종료 시에는 약 3.5%의 감소율을 보였다.

응집제를 투여하여 실험을 실시한 경우에는 투과압력이 운전개시일 25일 이후부터 증가하기 시작하였으나 증가속도는 응집제를 투여했을 때보다 적었으며, 실험이 종료되는 시점에서는 7.7 cmHg로 운전되었다. 투과플럭스는 매우 안정적이어서 종료 시에도 20.8 L/m<sup>3</sup> · hr를 유지하였다.

### 3.4. 분리막 간격조정이 플럭스 및 투과압력에 미치는 영향

침지식 MBR 공정은 폭기조에 분리막을 침적해하기 때문에 상대적으로 폭기조의 상부 면적에 제한을 받는다. 그러므로 프레임(frame) 구성시 모듈(module)과 모듈(module)의 간격을 최대한 줄여 프레임(frame)을 만들고 있는 실정이다.

그러나 모듈(module)과 모듈(module)의 간격이 일정 수준을 유지하지 못하면 폭기조 내에서 선회류의 발생에 악 영향을 주어 공기세정(air scrubbing)이 제대로 발생하지 못한다. 공기세정이 제대로 이루어지지 않으면 슬러지가 분리막에 cake, gel층 등을 형성하고 농도분극을 심화시켜 투과압력이 급상승하게 되고 투과플럭스가 감소하게 된다.

따라서 본 연구에서는 모듈(module)과 모듈(module)

**Table 4.** Effluent Concentration of Organic Matter in Each Step

Item	CODcr		BOD		SS	
	Effluent Conc. (mg/L)	Removal Efficiency (%)	Effluent Conc. (mg/L)	Removal Efficiency (%)	Effluent Conc. (mg/L)	Removal Efficiency (%)
step-1	23.5	91.5	1.9	98.2	0.7	99.4
step-2	30.0	89.0	1.2	99.0	0.8	99.3
step-3	17.5	93.7	1.8	98.7	0.6	99.5
step-4	23.5	92.3	1.3	98.8	0.8	99.4
step-5	18.0	93.7	1.3	98.7	0.8	99.3
step-6	26.0	90.1	1.3	98.7	0.8	99.3
step-7	28.0	90.2	0.8	99.2	0.6	99.5

**Table 5.** Effluent Concentration of Organic Matter by Alum Treatment

Item	CODcr		BOD		SS	
	Effluent Conc. (mg/L)	Removal Efficiency (%)	Effluent Conc. (mg/L)	Removal Efficiency (%)	Effluent Conc. (mg/L)	Removal Efficiency (%)
Run-1	15.0	94.5	1.0	99.1	0.6	99.4
Run-2	17.0	94.0	1.1	98.9	0.8	99.2
Run-3	16.0	94.0	1.1	98.9	0.7	99.3

의 간격을 18 mm, 20 mm, 22 mm로 조정하여 프레임 (frame)을 구성하였으며 이때 플럭스는 각각 0.36, 0.33, 0.30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>·d 이었다. 분리막 간격을 조정한 프레임 (frame)을 실증플랜트에 적용하여 투과압력과 투과플럭스에 영향을 최소화 할 수 있는 최적의 설계인자를 도출하고자 하였다.

실험은 K사에서 실증 플랜트에 적용하고 있는 침지식 증공사막을 이용하였으며 프레임(frame)은 25 m<sup>3</sup>/d 처리용으로 각각 3set를 제작하여 실험에 적용하였다.

각각의 프레임(frame)에 대한 정확한 플럭스 및 투과압력을 조사하기 위하여 각각의 프레임(frame)에 각각의 흡인장치를 별도로 제작하여 사용하였다. 또한 각각의 흡인장치에 진공압력계, 순간유량계, 공기유량계를 설치하여 실험에 적용하였다.

Fig. 6과 7은 분리막 간격에 따른 투과플럭스와 투과압력의 변화를 나타낸 것이다. 실험은 약 3개월에 걸쳐 실시되었다. 투과압력을 살펴보면 분리막 간격을 20 mm로 조정한 프레임(frame)의 압력이 가장 낮게 유지되었으며 18 mm로 조정한 프레임(frame)이 가장 높게 유지되었다.

투과플럭스는 분리막 간격이 18 mm, 20 mm, 22 mm로 조절한 모든 프레임(frame)이 일정한 간격으로

감소하다가 약 한달 전후로 다시 상승하다가 일정하게 유지 되었는데 이는 실험 시작 약 한달 후에 처리시설의 오니를 청소했기 때문이다. 실험 초기 MLSS가 15,000 mg/L였으나 오니 청소 후 5000~6000 mg/L로 저하 되었다. 오니 청소 후 투과 플럭스는 3 프레임 (frame) 모두 일정한 값으로 감소하거나 유지하였다.

실험 결과 막분리조에서 선회류 발생을 원활히 하여 공기세정(air scrubbing)에 의한 분리막 세정 효과를 얻은 것은 모듈(module)과 모듈(module)의 간격을 20 mm를 띄었을 때 가장 양호한 결과를 얻었다

3.5. 유기물 제거특성

Table 4는 실험기간 동안의 유기물 제거 양상을 보여 주고 있다. 실험기간 동안 유입수의 평균농도는 CODcr, BOD, SS가 각각 276.5 mg/L, 108.6 mg/L, 117 mg/L였으며 유출수의 평균농도는 21 mg/L, 1.3 mg/L, 0.8 mg/L로 양호한 처리 상태를 보였다. Step-1~Step-3은 간헐 폭기를 하지 않고 연속운전을 하였고 나머지는 분리막조를 간헐 폭기로 운전하였다.

처리수의 수질은 간헐 폭기를 하지 않은 Step-1, 2, 3의 유출수 CODcr 농도가 각각 23.5, 30.0, 17.5 mg/L였으며 간헐 폭기로 운전한 Step-4, 5, 6, 7은 23.5,



Table 6. The Result of Nitrogen Removal Efficiency

Item	Influent (mg/L)		Effluent (mg/L)			Removal Efficiency (%)	
	TN	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	TN	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N	NO <sub>3</sub> -N	TN	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> -N
Step-1	38.3	31.2	14.5	1.0	13.6	61.9	96.8
Step-2	35.7	29.8	13.5	0.9	12.6	62.2	97.1
Step-3	36.5	31.2	14.1	0.9	13.3	61.0	97.2
Step-4	36.8	29.2	12.0	1.0	11.2	67.3	96.4
Step-5	37.0	29.4	10.9	0.9	10.0	70.2	96.9
Step-6	38.0	31.0	11.3	0.9	10.3	70.1	97.1
Step-7	38.6	30.5	10.2	0.8	7.8	73.3	97.3

26.0, 21.6, 280.5 mg/L로 나타났다. 운전시간이 경과되면서 BOD에 비해 COD의 제거효율이 다소 떨어지는 것으로 나타났는데 이는 폭기조내 MLSS (Mixed Liquid Suspend Solid)가 증가하면서 미생물 대사산물 (Soluble Microbial Product, SMP)이 증가하여 생물학적으로 분해가 불가능한 유기물이 증가하였기 때문으로 사료된다[7].

Table 5에 나타난 Run-1, Run-2, Run-3는 액체명반을 투여하여 실험한 결과이다. 유기물의 제거효율이 액체명반을 투여하지 않은 운전조건에 비해 양호하게 나타났는데 이는 점성을 띄는 미생물대사산물이 액체명반과 반응하여 불용성 금속염으로 전환됨으로서 나타난 결과라 사료된다. 따라서 폭기조내에 응집제를 투여하는 것은 단순히 인성분의 화학적 제거 뿐만 아니라 혼합액내 미생물 대사산물과 반응하여 유출수의 처리수질 향상을 가져오는 것으로 판단된다.

### 3.6. 질소제거 특성

#### 3.6.1. 총 질소제거

내부반송 등으로 무산소조의 HRT (Hydraulic Retention Time; 수리학적 체류시간)가 상대적으로 짧아져 질소 제거효율이 저하되는 현상을 방지하고 운영비 증대 등의 경제적 문제점을 다소나마 해소하고자 분리막조를 간헐 폭기조로 운전하였다. Table 6은 각 step 별 질소 제거율을 나타낸 것이다.

실험기간동안 총질소의 평균 유입농도는 37.3 mg/L였으며, 질소제거효율이 가장 양호한 Step-7에서의 처리수 총질소 농도는 10.2 mg/L이었고 이때 제거효율은 73.3%이었다. 연속 폭기 조건인 Step-1~Step-3에서의 질소 제거율은 각각 61.9%, 62.2%, 61.0%이었고, 처리수내 총질소 농도는 14.5 mg/L, 13.5 mg/L, 14.1

mg/L으로 나타났다.

또한 폭기조를 간헐적으로 폭기시킨 조건인 Step-4~Step-7의 총질소 제거율은 각각 67.3%, 70.2%, 70.1%, 73.3%였으며, 이때 처리수내 총질소 농도는 12.0 mg/L, 10.9 mg/L, 11.3 mg/L, 10.2 mg/L이었다.

총질소 제거효율을 비교해 볼 때 간헐폭기를 운영하지 않은 step-1~3에 비하여 간헐폭기를 병행한 step-3~7 공정이 높게 나타났는데 그 이유는 유기물이 무산소조와 체류시간이 증대된 무산소조 조건에서 대부분 제거되어 폭기조에서 충분한 질산화가 일어날 수 있었고 무산소조건의 체류시간 증대에 따른 탈질 효과가 보다 크게 나타나 유출수의 NO<sub>3</sub>-N 농도가 적게 나타났다기 때문으로 판단된다[8].

또한 간헐폭기를 운영하지 않은 step-1~3에 비하여 간헐폭기를 병행한 step-3~7 공정에서 질산화율이 높게 나타났는데 그 이유는 체류시간이 증가된 무산소 조건에서 질소가 제거되면서 유기물이 많이 소모되어 질산화시 유기물부하를 적게 받았기 때문으로 판단된다[8].

#### 3.6.2. 호기/무산소(oxic/anoxic) 비율에 따른 질산화

Fig. 8은 호기/무산소(oxic/anoxic)비율에 따른 암모니아 제거효율을 나타낸 것이다. 폭기 조건의 체류시간이 증가할수록 암모니아 제거효율이 증가하는 것으로 나타났다. 암모니아 제거효율은 폭기 조건의 체류시간 가장 긴 Step-7에서 평균 97.3%로 가장 양호하였다. 그러나 호기/무산소의 비율이 1:1과 2:1에서의 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N의 제거효율을 상호 비교해 보면 큰 차이가 없으므로 적어도 호기/무산소(oxic/anoxic)의 체류시간비율을 1:1 이상으로 해야 할 것이다. 즉 Step-7에서 질산화율(specific nitrification rate, SNR)은 각각 3.31 mg

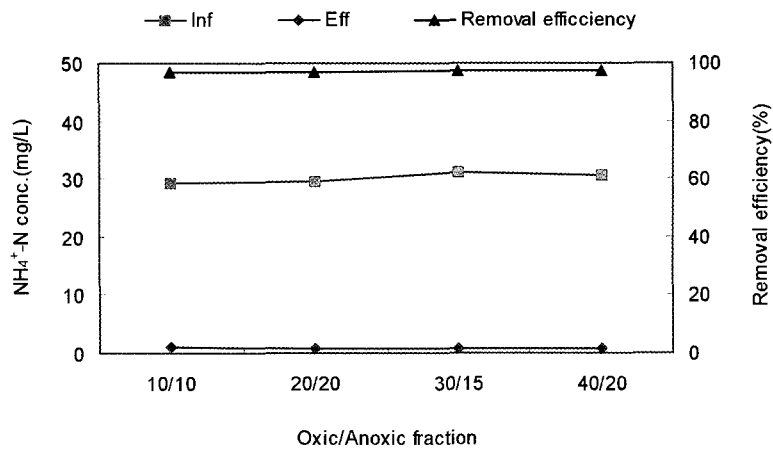


Fig. 8. NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N removal efficiency by oxic/anoxic time fraction.

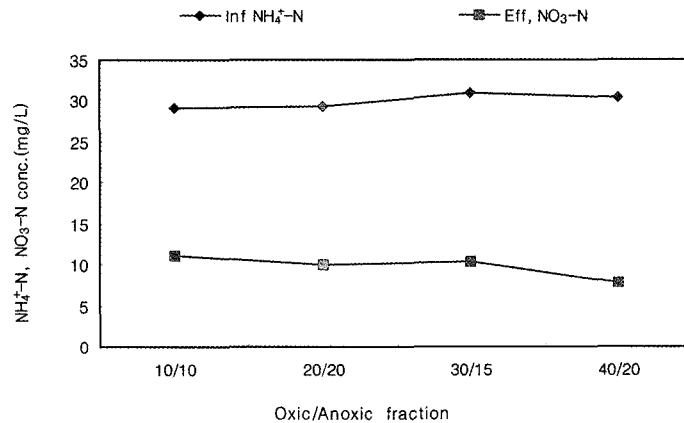


Fig. 9. Variation of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N and NO<sub>3</sub>-N by oxic/anoxic time fraction.

NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N/gMv/hr이었다. 이를 근거로 질산화에 필요한 소요시간을 산정하면 유입 TN이 100% 질산성질소로 전환된다고 가정하면, Step-7에서 유입 TN 30.5 mg/L, MLVSS 5,000 mg/L의 조건에서 1.84 hr로 산정된다. 폭기조 체류시간이 6시간이므로 2시간 이상의 질산화 조건을 갖기 위해서는 폭기조 체류시간의 1/3 이상을 호기성 시간으로 유지하는 것이 필요하다.

호기/무산소(oxic/anoxic) 조건에서 무산소조건의 시간이 길어질수록 암모니아 제거효율이 높은 이유는 유기물이 호기/무산소(oxic/anoxic) 조건 중 무산소 조건에서 대부분 제거되어 호기조건에서 질산화시 유기물에 대한 간섭이 없어 질산화가 일어날 수 있는 조건이 이루어진데 그 원인이 있는 것으로 판단된다[9].

### 3.6.3. anoxic/oxic 비율에 따른 탈질

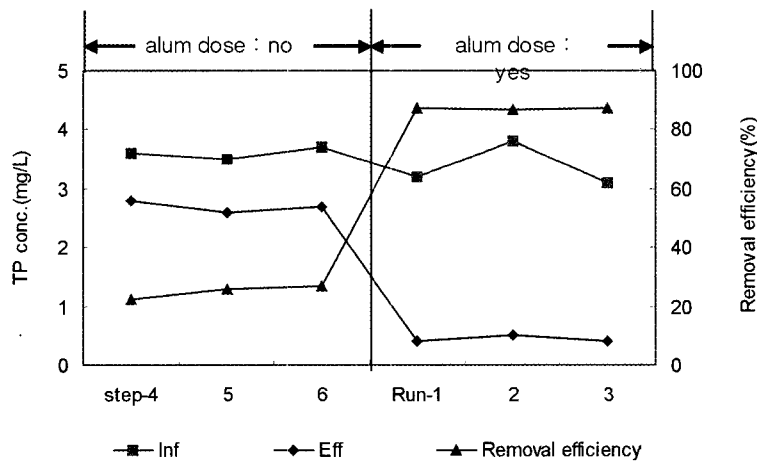
Fig. 9는 호기/무산소(oxic/anoxic) 비율에 따른 유

출수의 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>-N의 농도와 유입 암모니아농도를 나타낸 것이다. Step-7에서 유출수의 NO<sub>3</sub>-N 농도가 10 mg/L 이하로 나타났으며, 호기조건보다 무산소조건의 체류시간이 증가할수록 유출수의 NO<sub>3</sub>-N 농도가 낮게 나타났다.

실험기간 동안 유입수 성상이 생물학적으로 안정된 질소제거를 위한 COD/TN비인 11보다 작은 5~7 정도 임에도 불구하고 유출수의 질소농도가 낮게 나타남을 알 수 있었다. 이러한 현상은 무산소조로 반응되는 반응수중의 COD가 낮음으로 해서 탈질 반응속도가 낮아지게 되나 무산소 조건이 길어지면서 체류시간 증가에 대한 탈질이 충분히 일어난 것으로 볼 수 있다. 따라서 유기탄소가 제한되는 경우 반응조 전체의 용적 중 무산소조의 용적을 크게 함으로써 비교적 높은 탈질효과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

**Table 7.** The Removal Effect of Nitrogen and Phosphorus in Alum Concentration

Item	Dose of Alum		TP			TN		
	(mg/L/d)	Inf (mg/L)	Eff* (mg/L)	R.E (%)	Inf (mg/L)	Eff (mg/L)	R.E (%)	
1	126	7.7	0.0	100	48.2	33.8	30	
2	25.3	8.1	0.0	100	46.2	21.4	54	
3	12.6	9.4	0.0	100	44.2	17.9	60	
4	6.3	7.4	0.3	96.2	43.8	10.9	75	
5	3.2	8.2	1.3	84.1	44.7	10.3	77	



**Fig. 10.** The removal effect of total phosphorus in each step.

3.7. Alum을 활용한 인 제거 특성

3.7.1. 최적의 약품 주입량 결정

질소와 인을 동시에 제거할 수 있는 최적의 운전 조건을 찾기 위해 운전한 결과 Step-5, 6, 7에서 유기물 및 질소제거율이 비슷하였으나 Step-7이 최적의 운전 조건임을 확인할 수 있었다. 따라서 Step-7의 운전조건에서 인을 제거하기 위한 약품주입 실험을 실시하였다. 최적의 약품주입 농도를 찾기 위해 다섯 단계로 나누어 약품을 주입하였다. Table 7은 단계별 약품주입 농도에 따른 질소와 인의 제거효율을 나타낸 것이다.

먼저 김규진(2001)이 제시한 식 (1)에 의거 액체명반을 반응조 용적대비 126 mg/L를 주입하였으나 질소제거 효율이 78.8%에서 30%로 급격히 저하되었다. 이는 약품량이 과다하여 질산화 미생물에 악영향을 주었다고 판단하여 약품 주입량을 25.3 mg/L로 줄여서 주입하였다[10].

$$Dose = \frac{Q \cdot (C_0 - C) MW_{alum}}{2 \cdot MW_{phosphorous}} \times S \quad (1)$$

식 (1)에서 Q는 유량(m<sup>3</sup>/s), C<sub>0</sub>는 총인(mg/L), C는 목표수질(mg/L) MW<sub>phosphorous</sub>는 인의 분자량 (g/mol), MW<sub>alum</sub>은 응집제 분자량(g/mol)이며 S는 안전계수로써 약 1.5정도를 사용한다[10].

이때 처리수내 인은 검출되지 않았으나 질소제거효율이 54%로 약품주입전의 제거효율을 회복하지 못해 다시 액체명반을 12.6 mg/L 주입하였다. 약품의 양을 줄여서 운전했을 때 유출수내 인은 검출되지 않았으나 질소 제거효율이 60%로 약품을 주입하기 전의 제거효율로 회복하지 못하였으며 유출수의 질소 농도가 17.9 mg/L로 검출되었다. 질소제거효율을 높이기 위해 약품 주입량을 3.2 mg/L로 주입하였다 이때 질소 제거효율은 77%로 약품을 주입하기 전 질소제거효율을 회복하였으나 처리수의 인 농도가 1.3 mg/L로 검출되었다.

유출내 인의 농도를 0.5 mg/L로 낮추기 위하여 약품의 양을 증가시켜 반응조 용적대비 6.3 mg/L를 주입한 결과 질소제거효율은 75%였으며, 처리수 중의 인의 평균 농도는 0.3 mg/L였다.

약품주입 실험결과 액체 명반을 폭기조에 직접 투여

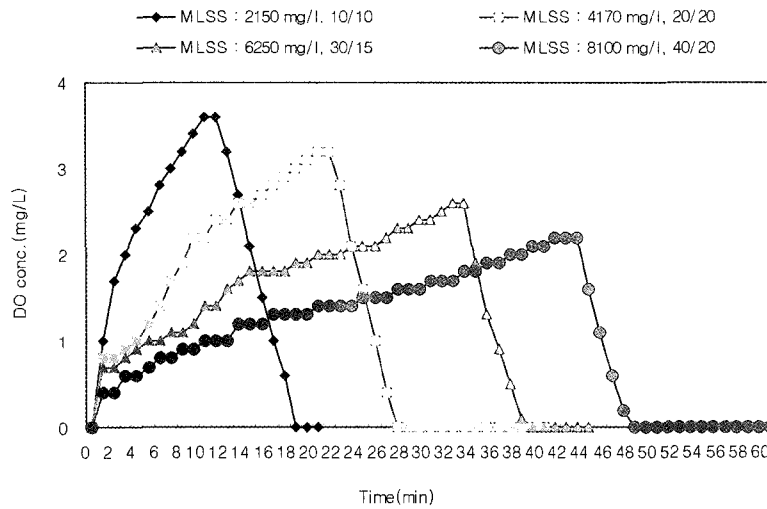


Fig. 11. Variation of DO concentration by MLSS concentration.

할 경우 약품의 농도가 질산화 및 탈질 미생물에 많은 영향을 주는 것을 알 수 있었으며, MBR공정에서 인 1 mg/L를 제거하기 위해서는 약 0.7 mg/L의 액체명반이 필요한 것으로 확인되었다. 이는 SRT를 길게 유지하는 MBR공정의 특성상 응집제가 반응조에 누적 및 장기 체류하여 불용성 인산염 성분 중에서  $AlO_3$ 가 용출되고 이것이 재차  $AlO_2$ 로 용해되어 재 반응하기 때문에 기존의 응집제 첨가 활성슬러지공법에 비해 적은 양의 응집제가 소요되는 것으로 사료된다[10].

### 3.7.2. Step별 인 제거

Fig. 10은 Step별 인 제거 양상을 나타낸 그래프이다. 실험 기간 중 유입수중의 인 평균 농도는 3.6 mg/L였다. 약품을 주입하기 전 인의 제거효율은 간헐 폭기로 운전한 Step-4~7의 제거효율이 각각 22.2%, 25.7%, 27.0%였으며, 유출수의 인 농도는 2.8 mg/L, 2.6 mg/L, 2.7 mg/L였다. 약품을 주입하기 전의 인 제거량은 모든 Step에서 거의 차이가 없었으며, 미생물의 세포합성 이외에는 제거되지 않은 것으로 판단된다. 약품 주입 후 인 제거율은 Step-4, 87.5%, Step-6, 86.8%, Step-7, 87.1%였으며 유출수중의 인의 농도는 각각 0.4 mg/L, 0.5 mg/L, 0.4 mg/L였다. 총인 제거효율은 최저 20%에서 최고 40.9%를 나타냈으나 약품 주입 후에는 86.8% 이상 되었으며, 처리수 중의 인의 농도는 0.5 mg/L 이하로 검출되었다.

### 3.8. 폭기/비폭기 비율에 따른 DO 농도 변화

MLSS 농도 변화와 호기/무산소(oxic/anoxic) 시간비율에 따른 DO 변화를 Fig. 11에 나타내었다. 최적의 질산화를 위한 최소 DO 농도인 2.0 mg/L에 도달하는 시간이 MLSS 농도가 2,150 mg/L, 4,170 mg/L, 6,250 mg/L, 8,100 mg/L가 각각 4, 8, 20, 30분이 소요되어, MLSS가 증가할수록 호기조건에서 DO 용존율이 작아짐을 알 수 있었다.

그러나 본 실험에서는 MLSS가 증가할수록 탈질에 의한 유기물 소모량이 많아 질산화시 유기물에 방해작용이 없으므로 DO농도가 2.0 mg/L 이하의 조건에서도 질산화가 97.3% 이상 일어났으며, 이때 유출수의 암모니아 농도는 0.4 mg/L이었다[8].

무산소 조건에서 DO 감소 시간은 MLSS 농도가 2,150 mg/L, 4,170 mg/L, 6,250 mg/L, 8,100 mg/L일 때, 각각 8분, 6분, 5분, 4분이었다. MLSS 농도가 높을수록 산소 용해율이 적어 무산소 조건으로 전환되기 전의 DO 농도가 적었다. DO 저감 시간이 MLSS 2,150 mg/L일 때 8분 정도 소요되었고 그 이상의 농도에서는 최소 6분이 소요되었으므로 호기/무산소(oxic/anoxic) 시간 비율 조정에서 충분한 탈질효과를 보기 위해서는 최소한 무산소 조건을 15분 이상으로 조절해야 하는 것으로 조사되었다.

MLSS 농도별 OUR (Oxygen Uptake Rate)은 MLSS 농도가 2,150 mg/L, 4,170 mg/L, 6,250 mg/L, 8,100 mg/L일 때 각각 25.9, 33.2, 26.2, 30.0 mgO<sub>2</sub>/L · hr로

조사되었다. MLSS 농도가 2150 mg/L일 때가 8,100 mg/L일 때 보다 순산소 전달율이 높게 나타난 것은 MLSS 농도가 8,000 mg/L 이상 되면 산소 용존율이 적어져 호기조건에서 최고 DO 농도가 낮았기 때문이다.

#### 4. 결 론

응집제를 활용한 MBR 공정에서 막분리조를 간헐 폭기로 운전하여 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다

1) 하루 동안 처리하는 유량을 동일하게 유지하고 순간플럭스를 50%까지 증가시켜 운전하여도 공기세정(air scrubbing) 시간을 충분히 갖는다면 투과플럭스가 감소하지 않고 안정된 플럭스를 유지하는 것으로 조사되었다.

2) 간헐 운전 시 흡인펌프 가동 30초 전, 정지 후 2~3분 동안 공폭기를 실시하여 공기세정(air scrubbing)을 실시한 결과 투과 압력은 공폭기를 실시하지 않은 경우에 비해 12.5 cmHg가 적게 상승하였으며, 투과 플럭스도 공폭기를 실시하지 않은 경우에 비해 안정적으로 운전되었다.

3) 응집제를 투여하여 실험을 실시한 경우에는 투과 압력은 실험이 종료되는 시점에서 7.7 cmHg로 운전되어 응집제를 투여하지 않은 경우인 19.2 cmHg보다 약 60% 이상 낮게 유지 되었으며, 투과플럭스는 매우 안정적이어서 초기 치인  $20.8 \text{ L/m}^3 \cdot \text{hr}$ 를 유지하였다.

4) 분리막 간격을 조정하여 실험한 결과 막분리조에 선회류 발생을 원활히 하여 공기세정(air scrubbing)에 의한 분리막 세정 효과를 얻기 위해서는 모듈(module)과 모듈(module)의 간격을 최소한 20 mm 이상 되어야 함을 알 수 있었다.

5) 호기/무산소(oxic/anoxic) 조건에서 무산소 조건의 시간이 길어질수록 암모니아 제거효율이 높게 나타났는데 그 이유는 유기물이 무산소조와 호기/무산소(oxic/anoxic) 조건 중 무산소 조건에서 대부분 제거되어 호기조건에서 질산화시 유기물에 대한 간섭이 없어 질산화가 일어날 수 있는 조건이 이루어진데 그 원인이 있는 것으로 판단된다.

6) 호기/무산소(oxic/anoxic)의 시간비율에 따른 유기물 및 질소 제거효율을 조사해본 결과 40/20의 조건에서 처리효율이 가장 양호하였으며 Step-7에서 약품주입 실험을 한 결과 액체 명반을 폭기조에 직접 투여할 경우 약품의 농도가 질산화 및 탈질 미생물에 많은 영

향을 주는 것을 알 수 있었으며, MBR공정에서 인 1 mg/L를 제거하기 위해서는 약 0.75 mg/L의 액체명반이 필요한 것으로 확인되었다.

7) DO 저감 시간이 MLSS 2,150 mg/L일 때 8분 정도 소요되었고 그 상의 MLSS농도에서도 최소 6분이 소요되었으므로 호기/무산소(oxic/anoxic)의 시간 비율 조정에서 충분한 탈질효과를 보기 위해서는 최소한 무산소 조건을 15분 이상으로 조절해야 하는 것으로 조사되었다.

#### 참 고 문 헌

1. M. S. Kang, K. H. Choim S., and S. Song, "A Study on the Treatment of Leachate using combined membrane process," *J. membr.*, **10**, 213 (2000).
2. K. Brindle and T. Stephenson, "The application of membrane biological reactors for the treatment of wastewaters," *Biotech. & Bioeng.*, **49**, 601 (1996).
3. 이규현, "막을 이용한 고도 수처리 기술," *환경기술*, 18~25 (1994).
4. 이동열, 차기철, 심진기, "침지형 막분리법에 의한 식품폐수의 처리," *한국물환경학회지*, **16**(2), 243~253 (2000).
5. 윤성훈, 이정학, "정밀여과에서 임계플럭스에 관한 이론 및 실험적 고찰," *J. membr*, **7**(3), 150~156 (1997).
6. 박재로, 김웅호, "침지형 막분리법과 응집제첨가 활성슬러지법의 조합에 의한 하수중의 유기물 및 인 제거 특성에 관한 연구," *한국물환경학회지*, **16**(3), 401~411 (2000).
7. Chen S. K., et al., "Nitrification and Denitrification of High Strength Ammonium and Nitrite Wastewater with Biofilm Reactors", *Wat. Sci. Tech.* **23**, 1417~1425 (1991).
8. Kazuo Yamamoto, Masami Hiasa, Talat Mahmood, and Tomonori Matsuo, "Direct solid-liquid separation using fiber membrane in an activated sludge aeration tank" *Wat. Sci. Tech.*, **21**, 43~54 (1989).
9. Randall, C. W., et al., "Design and retrofit of wastewater treatment plants for biological nutrient removal," *Technomic Publishing Co. Inc.*, (1992).

10. 김규진, 윤성훈, "Membrane Bioreactor(MBR)를 이용한 오·폐수처리," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12.**, No 3, 239~248 (2001).